

**HIGHLY WATER-ABSORBING FIBER**

Patent Number: JP7189023  
Publication date: 1995-07-25  
Inventor(s): YAMAMOTO AKIRA; others: 03  
Applicant(s): KURARAY CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP7189023  
Application Number: JP19930326880 19931224  
Priority Number(s):  
IPC Classification: D01F6/14; D21H13/16  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To obtain PVA-based fibers having each specified liquid absorbency, leaching rate and maximum shrinkage rate, excellent in dimensional stability and liquid absorbency, low in leaching rate, thus useful for paper, nonwoven fabrics, etc., by cross-linking semi-drawn yarn under mild conditions.  
**CONSTITUTION:**This PVA-based fiber  $\geq 80$  (pref.  $\geq 120$ )wt.% in liquid absorbency,  $\leq 15$  (pref.  $\leq 8$ ) wt.% in leaching rate and  $\leq 20\%$  (pref.  $\leq 15\%$ ) in maximum shrinkage rate can be obtained by cross-linking semi-drawn yarn with the total draw ratio set at  $\leq 3$  (pref.  $\leq 2$ ) under mild conditions. The cross-linking is conducted under mild conditions either using a PVA modified with a cross-linkable functional group (e.g. silanol group)-bearing monomer, or using a cross-linking agent such as phosphoric acid during or after spinning.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-189023

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/14		Z		
D 2 1 H 13/16			D 2 1 H 5/ 20	C

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平5-326880	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成5年(1993)12月24日	(72) 発明者	山本 亮 岡山市海岸通1丁目2番1号株式会社クラレ内
		(72) 発明者	桜木 功 岡山市海岸通1丁目2番1号株式会社クラレ内
		(72) 発明者	西山 正一 愛媛県西条市朔日市892番地株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高吸水性繊維

(57) 【要約】

【目的】 寸法安定性、吸液性が良好であり、かつ溶出率の低いポリビニルアルコール繊維を提供する。

【構成】 吸液性80%以上、溶出率15%以下、かつ最大収縮率が20%以下のポリビニルアルコール繊維。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】吸液性80%以上、溶出率15%以下、かつ最大収縮率が20%以下のポリビニルアルコール系繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、寸法安定性および吸液性に優れ、かつ溶出率の低いポリビニルアルコール（以下PVAと略す）系繊維に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般にPVA系繊維は、湿式、乾式、あるいは乾湿式により紡糸した後、乾燥・延伸して製造される。しかしながら、該繊維は耐熱水性が低いため、加工や使用時に様々な問題が生じることとなる。例えば、紙等を抄造する際の溶出による溶解ロスや膠着等の問題である。以上のことから、熱処理およびホルマール処理により耐熱水性を付与されたPVA系繊維が、例えば紙や不織布等の形態でワイパー、フィルター等に広く用いられていた。

## 【発明が解決しようとする課題】

【0003】しかしながら、PVA系繊維をホルマール化すれば、疎水性が高くなり吸液性が著しく低いものとなる。従って、高い吸液性が求められる用途（ワイパー等）に適したものは得られない。また、従来のPVA系繊維は、高度に延伸されて配向結晶化が進行しているため、吸液性のみでなく寸法安定性の低いものであった。従って、該PVA系繊維を抄造すれば収縮して形が歪むという問題を有していた。以上のように、耐熱水性を向上させれば必然的に吸液性が低下し、耐熱水性、吸液性、寸法安定性のすべての点で優れたPVA系繊維は得られていなかった。

【0004】本発明は、寸法安定性、吸液性に優れ、かつ溶出率の低いPVA系繊維、特に紙、不織布等の用途に適したPVA系繊維を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題を解決するために、吸液性80%以上、溶出率15%以下、かつ最大収縮率が20%以下、好ましくは、吸液率100%以上、溶出率10%以下、かつ最大収縮率が17%以下、さらに好ましくは、吸液性120%以上、溶出率8%、かつ最大収縮率15%以下のPVA系繊維を提供するものである。なお、本発明でいう吸液性、溶出率、最大収縮率は、後述の実施例に記載の方法で求められる値である。

【0006】以下に、本発明のPVA系繊維の製造方法の具体的な例を説明する。本発明の繊維は、配向結晶化を極力抑えかつ温和な条件下で架橋を導入することにより得ることができる。すなわち、全延伸倍率を3倍以下、好ましくは2倍以下とすることにより配向結晶化を抑制する。配向結晶化を高めると耐熱水性および強度は

向上するものの、吸液性、寸法安定性は低下することとなる。なお、延伸は数回に分けて行ってもよく、また湿熱延伸、乾熱延伸等いかなる延伸を行ってもよい。本発明は、かかる低延伸系を温和な条件下で架橋を導入することにより耐熱水性を付与することに特徴を有する。

【0007】従来より、PVA系繊維に耐熱水性を付与するためにアセタール処理（後処理）が行なわれている。即ち、延伸・熱処理後のPVA系繊維に、芒硝、硫酸、ホルムアルデヒドを溶解した強酸性水溶液を加熱下で処理するものである。しかしながら、本発明の低延伸系に、従来一般に行なわれているようなアセタール処理（後処理）のような厳しい条件下で架橋を導入することは極めて困難である。なぜならば、延伸倍率3倍以下の低延伸系は、配向結晶化が抑制されているために強度が極めて低く、強酸高温のような厳しい条件下では繊維の内部構造が破壊されて断糸が多発するため、使用可能な繊維を得ることができない。以上のことから、本発明は、架橋性の官能基を有するモノマーで変性されたPVA、あるいは架橋剤を用いて紡糸時あるいは紡糸後に温和な条件下で架橋を行うものであり、該方法によれば、低延伸系に耐熱水性を付与することが可能となる。

【0008】架橋性官能基としては、シラノール基、カルボシル基、メチロール基等が挙げられる。かかる架橋性を有するモノマーで変性されたPVAを、PB等を調整することにより架橋させることなく水に溶解し、紡糸後あるいは紡糸時に架橋させる方法により達成される。変性度0.01~10mol%，好ましくは、0.1~5mol%の変性PVAが好ましい。好適な例としては、シラン変性PVA変性度（0.1~2mol%）をアルカリ溶液（pH9~13）に溶解し、該溶液を酸性（pH5~6）にすることにより架橋させつつ紡糸し、乾燥後熱処理する方法が挙げられる。

【0009】一方、自己架橋性のない未変性PVAを紡糸後、各種有機系あるいは無機系架橋剤を付与して架橋せしめる方法でもよい。無機系架橋剤としては、リン酸、リン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸チタニル等、また有機系架橋剤としては、メチロール系、エポキシ系、イソシアネート系、アルデヒド系等が挙げられる。これらの架橋剤を未変性PVA紡糸原液に添加して紡糸した後、あるいは未変性PVAを単独で紡糸して架橋剤含有浴を通した後、熱処理することで架橋を進行させることができる。また、これらの方法を併用することも可能である。例えば、カルボキシル基変性PVAを紡糸後、イソシアネートを付与し架橋させる方法が好適な例として挙げられる。架橋の程度は、架橋剤の濃度、熱処理温度、熱処理時間などの諸条件を適宜調整して、溶出率15%以下、好ましくは10%以下となるようにする。

【0010】PVA紡糸原液は、平均重合度600~5000、けん化度85~99.9mol%のPVA水溶液を用い、P

V A濃度としては5〜40重量%が適当である。このP V A濃度は、紡糸方法、使用するP V Aの重合度等により、適宜変化させればよい。また、紡糸原液中に、他の高分子物質或いは、顔料や界面活性剤、各種安定剤等を添加せしめることも可能である。

【0011】本発明の繊維は、湿式、乾湿式または乾式法の常法にしたがって紡糸することができる。例えば、紡糸原液を、直接（湿式）あるいは一旦気体中に吐出（乾湿式）した後、芒硝、食塩、炭酸ソーダなどのP V Aに対して凝固能を有する無機塩類の水溶液（凝固浴）中に導いて繊維を凝固させる。さらに必要に応じて湿延伸を行い、水洗、あるいはP V Aに対して凝固能を有する無機塩類の水溶液中で洗浄して乾燥する。必要により熱延伸した後、熱処理を行なう。乾式法により紡糸する場合は、紡糸原液を空気中に吐出して乾燥させた後に延伸・熱処理を行う。熱処理条件は、180〜250℃、好ましくは200〜230℃で10秒〜1時間、好ましくは1〜5分間定長で行う。本発明の繊維は、これら一般の紡糸過程にあるいは紡糸後に、前述の方法等で架橋を行なうことにより得られる。本発明の繊維の繊維度は、用途に応じて適宜決めればよく、また、紙、不織布等に加工する際、ナイロン、ポリエステル、レーヨン、セルロース系などの異なる繊維を混合してもよい。

【0012】

【実施例】以下、実施例を以て本発明を説明する。これらの実施例は、単に例として取り上げたものにすぎず、本発明を何等限定するものではない。

＜吸液性＞試料繊維を浴比（繊維重量／水重量）＝1／100、30℃15分間浸漬後、遠心脱水（3000rpm、10min）して試料繊維の重量Aを測定する。次に、該試料の蒸発乾固後の重量B、さらに600℃40分間焼成、放冷（デシケーター中）後の試料の重量Cを測定し、下記式により吸湿性を算出する。

$$\text{吸液性（重量％）} = (A - B) / (B - C) \times 100$$

＜溶出率＞試料繊維（絶乾後の重量D）を、浴比（繊維重量／水重量）＝1／100、90℃3時間浸漬後濾過し、濾液の蒸発乾固後の重量E、さらに600℃40分焼成、放冷（デシケーター中）後の重量Cを測定する。また残糸（試料繊維）を蒸発乾固、600℃40分間焼成し、さらにデシケーター中で放冷した後の重量C'を測定する。下記式により溶出率を算出する。

$$\text{溶出率（重量％）} = (E - C) / (D - C - C') \times 100$$

＜最大収縮率＞試料繊維（10cm）に2mg/dのおもりを付けて30℃の蒸留水に浸漬し、1℃／分で100℃まで昇温した時の試料繊維の最短長Aを測定し、下記式により

求める。

$$\text{最大収縮率} = A / 10 \times 100$$

＜抄紙方法＞試料繊維10重量%、P V Aバインダー繊維（クラレ製 VPB105-1×3 1デニール、繊維長3mm）6重量%となるように水に溶解し、さらに混合攪拌してスラリーとし、タッピ抄紙機で抄紙し、110℃のロータリードライヤーで乾燥した。なお得られた紙の坪量は、30g/m<sup>2</sup>である。

【0013】【実施例1】完全ケン化、重合度1700のシラノール変性P V A（シラノール変性度0.6mol%）を用い、原液濃度15重量%、PH11のP V A水溶液を調製した。次に、該原液を飽和芒硝水溶液からなる酸性凝固浴に紡出して凝固と架橋を行なった。さらに、得られた糸条をローラードラフト2倍で湿熱延伸後、水洗、乾燥（130℃、乾燥ローラー速度16m/min）し、さらに定長下220℃90秒で熱処理して1.5デニールのP V A繊維を製造した。得られた繊維の物性を表1に示す。また該繊維を抄紙しても、乾燥時の収縮による大きな寸法変化、耐熱性不足による溶解は生じなかった。

【0014】【実施例2】重合度1700の未変性完全けん化P V A（シラノール変性度0.6mol%）を用い、原液濃度15重量%のP V A水溶液を調製した。次に、該原液を飽和芒硝水溶液からなる凝固浴に紡出して凝固させ、さらに、ローラードラフト2倍で湿熱延伸後、水洗、乾燥（130℃、乾燥ローラー速度16m/min）を行なった。次にリン酸を5000ppm含有する芒硝浴に浸漬し、定長下220℃90秒で熱処理して1.5デニールのP V A繊維を製造した。得られた繊維の物性を表1に示す。該繊維を用いて抄紙したが、実施例1と同様に、大きな寸法変化、溶解は生じなかった。

【0015】【比較例1】ローラードラフトを5倍とした以外は、実施例1と同様に紡糸した。得られた繊維の物性を表1に示す。該繊維を抄紙すると、乾燥時に大きな収縮が発生して、皺の入った紙となり、しかも得られた紙の吸液性は低いものであった。

【比較例2】P V Aに、未変性完全けん化P V Aを用い、熱処理を省略した以外は実施例1と同様に紡糸した。得られた繊維の物性を表1に示す。耐熱水性が低いため、抄紙時の乾燥により溶解ロスが多く生じ膠着が生じた。

【比較例3】比較例2の繊維をホルマル化した。物性を表1に示す。得られた繊維を用いて抄紙しても、寸法変化、溶解は生じなかったが極めて吸液性の低いものであった。

【0016】

【表1】

		中性 凝固浴	
実施例 1	シラノール変性	酸性	シラノール架橋
実施例 2	未変性完全けん化	通常	リン架橋
比較例 1	シラノール変性	酸性	延伸比大
比較例 2	未変性完全けん化	通常	熱処理無
比較例 3	未変性完全けん化	通常	ホルマール処理

なお、酸性凝固浴はpH6、通常凝固浴はpH7である。

【0017】

【表2】

	吸液性 (%/PVA)	溶出率 (%/PVA)	最大収縮率 (%)
実施例 1	130	7	13
実施例 2	120	7	13
比較例 1	70	7	25
比較例 2	50	20以上	15
比較例 3	30	2	3

【0018】実施例1および実施例2では、吸液性、寸法安定性、耐水性の全ての点で高い性能を有し、抄紙時に収縮による寸法変化および、耐熱水性の不足による溶解は生じなかった。しかしながら、比較例1では、延伸

倍率が大きく配向結晶化が進行しているため、吸液性及び最大収縮率の点で問題がある。また、比較例2は、架橋されていないため溶出率が高く、比較例3では延伸倍率が高くかつホルマール化を行っているため、吸液性が著しく低下している。

【0019】

【発明の効果】本発明は、吸液性80%以上、溶出率15%以下、かつ最大収縮率が20%以下のポリビニルアルコール繊維を提供するものであり、本発明の繊維を用いることにより、抄紙時あるいは乾燥時に、収縮による寸法変化や耐熱水性不足による溶解が生じることなく、吸液性の優れた紙、不織布を得ることができる。本発明の繊維は、織物、編み物、不織布、紙、あらゆる形状に加工して用いることが、特に紙、不織布として用いる場合に特に優れた効果を示す。用途の例としては、ナプキン、ワイパー、フィルター、衛生用品などをあげることができるが、無論これらに限定されるものではない。

フロントページの続き

(72)発明者 濱辺 昭雄

大坂市北区梅田1丁目12番39号株式会社ク  
ラレ内